

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

012640181

WPI Acc No: 1999-446285/199938

XRAM Acc No: C99-131595

XRFX Acc No: N99-333046

Fine powder manufacturing method, used to form the ink-receiving layer of an ink jet recording medium

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: ASAOKA M; HOSOI N; ISHIZAKI A; MISUDA K

Number of Countries: 026 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 934905 | A2 | 19990811 | EP 99102299 | A | 19990205 | 199938 B |
| JP 11286171 | A | 19991019 | JP 9927610 | A | 19990204 | 200001 |

Priority Applications (No Type Date): JP 9839842 A 19980206

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 934905 A2 E 18 C01F-007/02

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11286171 A 13 B41M-005/00

Abstract (Basic): EP 934905 A2

NOVELTY - A method of manufacturing a fine powder comprises subjecting a fine powder with a maximum value of N1 in the pore radius distribution to a secondary treatment to form a powder with a pore radius maximum value of N2, which is equal to or smaller than N1, such that after treatment, the total volume of pores of radii not exceeding 50 Angstrom is not more than 6.0% of the total pore volume.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) for the fine powder manufactured above; and
(2) a recording medium comprising a base material bearing an ink-receiving layer comprising a fine powder as above and a binder, such that for all pores in the ink-receiving layer, there is a pore radius maximum in the distribution at 90-120 Angstrom and the total volume of pores of radii not exceeding 50 Angstrom is not more than 10.0% of the total pore volume.

USE - For forming an ink-receiving layer on an ink jet recording medium (claimed) used for recording high precision and multicolored images.

ADVANTAGE - The powder has an enhanced ink absorption speed while retaining favorable dye fixing properties, excellent color density, high coloring properties and high glossiness. Printed dots can be formed with high reproducibility and the powder can be manufactured at low cost.

pp; 18 DwgNo 0/8

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Method:

The powder is alumina hydrate having a pore radius maximum, N2, which is smaller than N1, at 90-120 Angstrom (preferably 90-110 Angstrom).

Title Terms: FINE; POWDER; MANUFACTURE; METHOD; FORM; INK; RECEIVE; LAYER; INK; JET; RECORD; MEDIUM

Derwent Class: A60; A97; E33; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00; C01F-007/02

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; C08K-003/22

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07F; E34-C01; E34-C02; G05-F03

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02E

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A313 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M720
M781 M904 M905 N104 N173 N512 N513 Q130 Q338 R036 R043 RA0610-K
RA0610-P RA0610-U

02 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720
M781 M904 M905 N104 N173 N512 N513 Q130 Q338 R036 R043 RA03Z6-K
RA03Z6-P RA03Z6-U

03 A313 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M720

M781 M904 M905 M910 M104 N173 N512 N513 Q130 Q338 R043 R02020-K
R02020-P R02020-U

04 A313 A940 A950 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M720 M781 M904 M905 N104 N173 N512 N513 Q130 Q338 R036 R043
0004-88701-K 0004-88701-P 0004-88701-U

05 A313 A940 A950 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411
M720 M781 M904 M905 N104 N173 N512 N513 Q130 Q338 R036 R043
0004-88702-K 0004-88702-P 0004-88702-U

06 A313 A940 A950 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411
M720 M781 M904 M905 N104 N173 N512 N513 Q130 Q338 R036 R043
0004-88703-K 0004-88703-P 0004-88703-U

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P1707 P1694 D01; S9999 S1605-R

002 018; Q9999 Q6791; Q9999 Q7114-R; ND01; Q9999 Q8833 Q8775; K9574
K9483; K9687 K9676; K9712 K9676; N9999 N7147 N7034 N7023; N9999
N5721-R; Q9999 Q8786 Q8775; B9999 B5243-R B4740

<02>

001 018; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63
D90 E21 E00; S9999 S1285-R

002 018; K9610 K9483; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7136 N7034 N7023;
N9999 N7147 N7034 N7023; B9999 B5436 B5414 B5403 B5276; B9999 B5447
B5414 B5403 B5276; ND01; Q9999 Q8833 Q8775; K9574 K9483; K9687
K9676; K9712 K9676; N9999 N7147 N7034 N7023; N9999 N5721-R; Q9999
Q8786 Q8775; B9999 B5243-R B4740

Derwent Registry Numbers: 2020-P; 2020-U

Specific Compound Numbers: RA0610-K; RA0610-P; RA0610-U; RA03Z6-K; RA03Z6-P
; RA03Z6-U; R02020-K; R02020-P; R02020-U

Generic Compound Numbers: 0004-88701-K; 0004-88701-P; 0004-88701-U;
0004-88702-K; 0004-88702-P; 0004-88702-U; 0004-88703-K; 0004-88703-P;
0004-88703-U

Key Word Indexing Terms:

01 205530-0-0-0-CL, PRD, USE 87080-0-0-0-CL, PRD, USE
139311-0-0-0-CL 139311-0-0-0-PRD 139311-0-0-0-USE 0004-88701-CL,
PRD, USE 0004-88702-CL, PRD, USE 0004-88703-CL 0004-88703-PRD
0004-88703-USE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286171

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F 1

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 4 1 J 2/01

C 0 1 F 7/02

D

C 0 1 F 7/02

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-27610

(22) 出願日 平成11年(1999)2月4日

(31) 優先権主張番号 特願平10-39842

(32) 優先日 平10(1998)2月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 朝岡 正信

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 細井 信幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 石崎 明美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

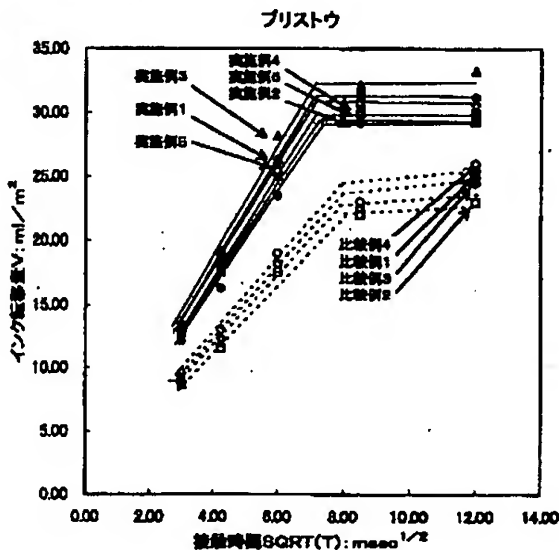
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク受容層を形成するための微粉体、この微粉体の製造方法、この微粉体を用いた記録媒体及びこの記録媒体を用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミナ水和物をインク受容層の構成材料とする際の、良好な染料の定着性、高発色性、高光沢性等の利点を維持しつつ、インク吸収速度が向上しており、印字ドット形状が再現性よくきれいに形成可能なアルミナ水和物をインク受容層の構成材料として用いた記録媒体及び該記録媒体を用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の6.0%以下である微粉体を用いて記録媒体のインク受容層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録媒体のインク受容層を形成する微粉体であって、前記微粉体の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の6.0%以下であることを特徴とする微粉体。

【請求項2】 前記微粉体がアルミナ水和物である請求項1に記載の微粉体。

【請求項3】 前記極大細孔径が90～110Åである請求項1に記載の微粉体。

【請求項4】 細孔径分布の極大細孔径が N_1 の微粉体を、後処理を施すことにより極大細孔径 N_2 の微粉体にする際に、 $N_1 = N_2$ 又は $N_2 < N_1$ となるように後処理すると共に、後処理後、細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の6.0%以下となることを特徴とする微粉体の製造方法。

【請求項5】 前記微粉体がアルミナ水和物である請求項4に記載の微粉体の製造方法。

【請求項6】 $N_2 < N_1$ であり、且つ N_2 が90～120Åである請求項4に記載の微粉体の製造方法。

【請求項7】 N_2 が90～110Åである請求項6に記載の微粉体の製造方法。

【請求項8】 請求項4の製造方法で製造された微粉体を、基材上のインク受容層中に含有することを特徴とする記録媒体。

【請求項9】 前記微粉体の後処理前の極大細孔径 N_1 と、後処理後の極大細孔径 N_2 との関係が、 $N_2 < N_1$ であり、且つ N_2 が90～120Åである請求項8に記載の記録媒体。

【請求項10】 N_2 が90～110Åである請求項9に記載の記録媒体。

【請求項11】 微粉体およびバインダーで構成されたインク受容層を基材上に有する記録媒体において、前記インク受容層の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の10.0%以下であることを特徴とする記録媒体。

【請求項12】 前記微粉体がアルミナ水和物である請求項11に記載の記録媒体。

【請求項13】 微粉体およびバインダーで構成されたインク受容層を基材上に有する記録媒体において、前記微粉体の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、前記微粉体の全細孔容積の6.0%以下であり、更に、前記インク受容層の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、前記インク受容層の全細孔容積の10.0%以下であることを特徴とする記録媒体。

【請求項14】 前記微粉体がアルミナ水和物である請

求項13に記載の記録媒体。

【請求項15】 請求項11又は請求項13に記載の記録媒体に、インクジェット記録方法で記録を行うことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク受容層を形成するための微粉体、この微粉体の製造方法、この微粉体を用いた記録媒体及びこの記録媒体を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パターンとの融通性が大きく、現像が不要などの特長があり、プリンターへの展開を初めとして、複写機、ワープロ、FAX、プロッター等の情報機器へ展開され急速に普及している。また、近年高性能のデジタルカメラ、デジタルビデオ、スキャナーが安価で提供されつつあり、パーソナルコンピュータの普及と相まって、これらから得られた画像情報をインクジェット記録方式で出力する機会が増えている。このため銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色無い画像をインクジェット方式で出力することが求められている。

【0003】そのために、記録の高速化、高精細化、フルカラー化など記録装置、記録方式の改良が行われてきたが、記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0004】インクジェット記録に用いられる記録媒体については、従来から多種多様の記録媒体が提案されてきた。例えば、特開昭52-53012号公報には、サイズ度を低くした原紙に表面加工用塗料を浸潤させたインクジェット用紙が開示されている。特開昭53-49113号公報には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット用紙が開示されている。特開昭55-5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55-51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示され、特開昭55-146786号公報には水溶性高分子塗工層を用いた例が開示されている。

【0005】記録媒体のインクを受ける部分の構成材料としては、近年アルミナ水和物が注目を集めつつある。これは、アルミナ水和物は正電荷を有しているためにインク染料の定着が良いので、発色性が高く、しかも高光沢性の画像が得られるなど、従来の記録媒体に比べて長所を有しているからである。米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報、同5-32037

号公報には、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を含む層をインク受容層とする記録媒体が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミナ水和物をインク受容層の構成材料として使用した記録媒体では、上述のように銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色ない高精細の画像を更に短時間で記録しようとした場合に以下のような問題が生じる場合があった。

(1) 高精細のカラー画像をより短い時間で記録する為の印字では、時間当りに記録媒体に供給されるインク量は更に多くなるので、印字したインクが細孔で吸収しきれずにインク受容層表面に溢れ出して、滲みが発生して印字の品位が悪くなってしまう。

(2) 高速印字では記録媒体に高いインク吸収速度が要求されるが、吸収速度が高速記録に十分に対応できない場合にはビーディングが発生してしまう。

【0007】ここでいうビーディングとは、先に付与されたインクドットが記録媒体に吸収、定着する前に次のインクドットと接触して、隣接する印字ドットが連結してビーズ状に繋がってしまい、画像濃度にムラを生じる現象である。

【0008】これらの問題は、各々関連を持っており、記録媒体のインク吸収容量が大きくなればおのずと吸収速度も速くなっていく傾向にはある。しかし、大きな吸収容量を持っていないながらインクの吸収速度が遅い記録媒体もある。この場合、多量のインクを印字したときには、記録媒体がインクを完全に吸収するまでの間は、インクは記録媒体上にあふれた状態にある。これにより隣り合ったドットのインクが混ざってしまい、印字の滲みやカラー画像での混色を生じてしまう。その結果、著しく印字品位、画像品位を劣化させてしまう。

【0009】また、これらの問題とは別にインクの吸収性と色濃度との関係もあげられる。これらの問題は、アルミナ水和物の持つ細孔の容量とその分布に関連してくる。通常、インクの吸収性を高める為には、細孔の容量を大きくすればよい。すなわち、細孔の分布を大きい方へシフトさせればよい。ただし、細孔分布（特に極大細孔半径）を大きい方へシフトさせた場合、あまりシフトさせすぎると細孔内での光の乱反射等が生じることによりインクジェット法によって画像を形成した場合に全体として白っぽさが増してしまう為、染料に発色を妨げ色濃度を下げる傾向にある。これらの対策として特公昭57-44605号公報等にあるようにいくつかの処理を繰り返して行うことにより細孔分布の範囲を狭め、より大きい方向へ細孔の分布をシフトさせることが提案されている。通常、細孔分布の範囲を狭める為の処理を行った場合、その分布は極大細孔径が大きくなる方向にシフトする。しかし、このような方法では、作業工程が増え、さらにパッチ式の処理を行う為に最初に設置する反

応釜の大きさにより生産量が制限されてしまう。このためコストが高くなる傾向にある。

【0010】これに対して連続的な方法では、製造量を多くすることができる為、コストを安く生産することが可能である。ただし、生産されたアルミナの物性として細孔の分布が広がってしまう。これは連続方法で生産する場合、随時原料を投入していく為、反応の進んだ部分と反応の初期の部分とが混在して結晶の生長が均一でなくなり、結果として広い分布を有することとなるためである。このため、アルミナの分布の広がりでも小さい成分が多くなり、これがインクの吸収を妨げる為、インクの吸収性が満足されない。また、細孔分布が大きい方にまで広がってしまう為、色濃度を満足させることができていない。

【0011】本発明の目的は、良好な染料の定着性、優れた色濃度、高発色性、高光沢性を維持しつつ、インク吸収速度が向上しており、印字ドット形状が再現性よくきれいに形成でき、かつ安価に製造できる微粉体、この微粉体の製造方法、この微粉体を用いた記録媒体を提供することにある。本発明の他の目的は、かかる記録媒体を用いたインクジェット記録による画像形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の微粉体は、記録媒体のインク受容層を形成する微粉体であって、前記微粉体の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の6.0%以下であることを特徴とするものである。

【0013】また、本発明の微粉体の製造方法は、細孔径分布の極大細孔径が N_1 の微粉体を、後処理を施すことにより極大細孔径 N_2 の微粉体にする際に、 $N_1 \approx N_2$ 又は $N_2 < N_1$ となるように後処理すると共に、後処理後、細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の6.0%以下となることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の記録媒体は、微粉体およびバインダーで構成されたインク受容層を基材上に有するもので、前記インク受容層の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積の10.0%以下であることを特徴とするものである。

【0015】更に、本発明の記録媒体は、微粉体およびバインダーで構成されたインク受容層を基材上に有するもので、前記微粉体の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、前記微粉体の全細孔容積の6.0%以下であり、更に、前記インク受容層の細孔径分布をとった時、極大細孔径が90～120Åで、かつ細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、前

記インク受容層の全細孔容積の10.0%以下であることを特徴とするものである。

【0016】本発明の画像形成方法は、上記の記録媒体に、インクジェット記録方法で記録を行うものである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の記録媒体は、支持体上にインク受容層を有するものである。インク受容層は、アルミナ水和物の微粉体を構成材料として用いた多孔質層であり、インクを吸収保持する層である。本発明では、アルミナ水和物微粉体の細孔径分布において50Å以下の小さい径の細孔容積は非常に小さいものとなっている。つまり、径の小さな細孔がほとんど存在していない。本発明では、アルミナ水和物微粉体の細孔径分布で、細孔径50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、全細孔容積に対して6.0%以下である。これは、細孔径50Å以下である細孔の細孔容積の合計が0.05cc/g以下に相当する。

【0018】一般にある粒度分布の粒子を含んだ溶液を乾燥させて固化させて層を形成する場合、液状から固体状に変化していく過程において層の表面部分で小さな粒子の割合が大きくなる傾向があることが知られている。この小さな粒子は表面付近で大きな粒子の隙間に入ったり、小さな粒子同士が凝集して、結果として表面付近の細孔の大きさを小さくしてしまうという現象が生じる傾向にある。このような現象が、アルミナ水和物を用いたインク受容層の形成時に起きた場合には、インク吸収性が低下し、吸収速度を遅くする原因となる。図4は、広い粒度分布を持つアルミナ水和物をバインダーとともに純水に混合して基材上に塗布、乾燥させて得られる層の支持体に垂直な断面の透過型電子顕微鏡写真(倍率200000倍)であり、図5及び6はこの広い粒度分布のアルミナ水和物を用いた層の表面の走査型電子顕微鏡写真である(図5の倍率:20000倍、図6の倍率:100000倍)。図5に示されるとおり、この層においては、小さい成分の層が表面上に分布していることがわかる(表面側の濃く見える部分参照)。また、図5及び6で見てわかるように記録媒体の表面に、小さい粒子が凝集した部分が数多く存在している。この部分においては、すきまが極端に少ない構造となっている。

【0019】これに対して、本発明のアルミナ水和物は、このような小さな径の細孔の数を少なくして、良好なインク吸収性を確保している。そして、本発明では、細孔径分布で細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が全細孔容積に対して6.0%以下であるアルミナ水和物を用いてインク受容層が形成されている。すなわち、本発明の記録媒体は小さな細孔が非常に少ないことを特徴としている。このことは、先に述べたような小さい粒子の記録媒体表面への分布を少なくしており、それによる小さい細孔が記録媒体の表面に分布することを少なくしていることを意味している。よって、小さい細

孔が記録媒体の表面に分布することによるインクの吸収に対する妨げがなく、記録媒体の速いインク吸収を達成できる。これによって混色などによる劣化のない、優れた印字品位の印字物を得ることができる。

【0020】本発明のアルミナ水和物を用いて支持体の上に同様に層を形成した場合、図1の透過型電子顕微鏡写真(倍率:200000倍)に示すとおり、記録媒体の表面には、小さい成分の層は、ほとんど見られていない。また、図2及び3の走査型電子顕微鏡写真(図2の倍率:20000倍、図3の倍率:100000倍)で見てわかるように記録媒体の表面には、小さい粒子はほとんど確認されず、すきまも一定の大きさを形成した構造となっている。

【0021】本発明に用いるアルミナ水和物としては、要求される記録特性を満たすインク受容層を形成できるものが利用でき、一般式: $Al_2O_3 \cdot n(OH)_m \cdot mH_2O$ で表されるアルミナ水和物を好適なものとして挙げることができる。

【0022】なお、上記一般式において、nは0、1、2または3の整数のいずれかを表し、mは0~10、好ましくは0~5の値を表す。但し、mとnは同時に0にはならない。mH₂Oは、多くの場合mH₂O結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相をも表すものである。mは整数または整数でない値を取ることもできる。またこの種の材料を加熱するとmは0の値に達することがありうる。

【0023】アルミナ水和物は、一般的には、米国特許第4242271号、米国特許第4202870号等に記載されているようなアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解、また、特公昭57-44605号公報等に記載されているアルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法等の公知の方法で製造することができる。Roczekら(Collective Chem Commun, 56巻, 1253~1262, 1991年)は、アルミナ水和物の多孔質構造は、析出温度、溶液pH、熟成時間、表面活性剤に影響されることを報告している。また、アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには、文献(Roczek J., et al., Applied catalysis, 74巻, 29~36, 1991年)に記載されているように繊維状とそうでない形状があることが一般に知られている。

【0024】また、アルミナ水和物のBET比表面積、細孔径分布、細孔容量は、窒素吸着脱離法によって同時に求めることができる。

【0025】本発明でアルミナ水和物は、例えば上記の方法で合成したアルミナ水和物あるいは市販のアルミナ水和物を、後処理することにより細孔径の小さい成分を取り除いたものである。工業的に市販されているものとしては、例えば、触媒化成社製のAS-2、AS-3、日産化学社製520等が挙げられる。小さい成分を取り

除く後処理としては、限外ろ過法等のろ過方法により除去するという方法や、アルミナ水和物の合成後に再合成などにより小さい成分を成長させる方法等がある。例えば、本発明で用いるアルミナ水和物は、アルミニウムアルコキシドの加水分解および硝酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムによる加水分解からアルミナヒドロゲルスラリーを形成した後にスプレー乾燥等の方法でアルミナ水和物の粉末を形成し、次にこれを酸溶液に分散させてから限外ろ過法等により小さい成分を除去することにより得ることができる。

【0026】また、再合成の方法を次に示す。まず、アルミナ水和物を酸性溶液中に分散させる。この時のpHは、3~4が好ましい。次にアルカリ試薬によってpHを10に調整する。この時のアルカリ試薬としては、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等をあげることができる。また、pHが10よりも低い場合、この次の工程の時間が長く必要になる。逆に高すぎた場合、効果があまり出ない。好ましくは、pH10~11である。この後、温度を80℃以上に上げて攪拌を行う。この時の攪拌時間は、出発物質にも関係するが、4時間~20時間が好ましい。あまり時間が短いと効果が不十分であり、長すぎても効果は、あるところでそれ以上にあがりづらくなる為に必要な。その後、酸性試薬によりpHを8に調整しコロイダルゾルを得る。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、解膠を行うことにより本発明で使用するアルミナ水和物を得ることができる。

【0027】アルミナ水和物を後処理せずに細孔径の小さい成分を取り除かないと、細孔径分布で細孔径50Å以下の細孔容積の合計が全細孔容積に対して通常12%を超えている。

【0028】本発明によれば、アルミナ水和物の細孔径分布は、図8に示すように、粒径の小さい成分を取り除く処理後の極大細孔径(N_2)は、処理前の極大細孔径(N_1)とほとんどがわからない($N_1 \approx N_2$)、小さい($N_1 > N_2$)。尚、本発明において $N_1 \approx N_2$ は $|N_1 - N_2| \leq 5 \text{Å}$ を意味する。このことより本発明では、細孔径分布を、大きい細孔径の方向にシフトさせずに、50Å以下の細孔径を取り除いているといえる。つまり、色濃度の低下を引き起こすことなくインク吸収性を向上させている。

【0029】本発明の記録媒体は、支持体上にアルミナ水和物微粉体と、必要に応じてバインダーを配合した塗工液(アルミナ水和物の分散液)を塗布、乾燥してインク受容層を形成する方法によって得ることができる。インク受容層の特性値は、用いるアルミナ水和物の種類に加えて、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥の条件などの種々の製造条件によって調整することができる。所望の特性に応じて、インク受容層の特性を得る為

の製造条件を適宜選択することができる。

【0030】前記インク受容層は、90~120Åの範囲、より好ましくは90~110Åの範囲に細孔径分布の極大細孔径を有するものであることが好ましい。また、微粉体及びバインダーで構成されたインク受容層では、インク受容層の細孔径分布をとったとき、細孔径が50Å以下である細孔の細孔容積の合計が、インク受容層の全細孔容積の10.0%以下が好ましい。インク受容層を構成するアルミナ水和物の極大細孔径もインク受容層と同じように少なくとも90~120Åの範囲、より好ましくは90~110Åの範囲にあることが好ましい。アルミナ水和物の極大細孔径が大きすぎる場合、先にも述べたように細孔内での光の反射等のために画像を形成した際に色濃度の低下を引き起こしてしまうためである。また、アルミナ水和物の極大細孔径が小さすぎる場合、処理する前のアルミナ水和物の50Å以下の細孔容量が、非常に多くなる。このため50Å以下の細孔容量を全細孔容量の6.0%より小さくする為には大きな労力を要してしまう。この結果、処理に対するコストが上がってしまい、目的である安価な製造コストでアルミナ水和物を提供することが難しくなってしまう。

【0031】本発明の記録媒体において、アルミナ水和物と組み合わせて用いることのできるバインダーとしては、水溶性高分子の中から自由に選択することができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0032】アルミナ水和物とバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは1:1~30:1の範囲から選択でき、その下限は5:1、その上限は25:1がより好ましい。バインダーの量をこの範囲内に設定することにより、インク受容層の機械的強度を更に高め、ひび割れや粉落ちの発生をより十分に防止でき、また十分な細孔容積を確保してより良好なインクの吸収性を得ることができる。

【0033】インク受容層を形成するための塗工液には、アルミナ水和物及びバインダーに加え、必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損なわ

ない範囲で添加することも可能である。

【0034】本発明の記録媒体の支持体としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレン等を用いたレジコート紙等の紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質、および布が使用でき、特に制限されるものではない。

【0035】本発明において、支持体上にインク受容層を形成する方法としては、アルミナ水和物を含む分散溶液を塗工装置を用いて支持体上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法としては一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置等による塗工技術を用いることができる。分散溶液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5～60 g/m²、より好ましくは5～45 g/m²である。必要に応じて塗工後にカレンダー装置などをもちいてインク受容層の表面平滑性を良くすることもできる。

【0036】本発明の記録媒体は、インクジェット記録による画像形成に特に好適に適用でき、かかる画像形成方法によれば、アルミナ水和物をインク受容層の構成材料とする際の、良好な染料の定着性、高発色性、高光沢性等の利点を維持しつつ、インク吸収速度が向上し、印字ドット形状を再現性よくきれいに画像を形成することが可能となる。本発明の画像形成方法に適用できるインクジェット記録方法には特に制限はなく、記録液を記録情報に応じて吐出口から記録媒体に吐出して付着させることで記録を行う種々の方式によるインクジェット記録方法が適用できる。

【0037】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。物性値の測定は下記の方法で行った。

①細孔径分布、細孔容量

測定試料の作成は、アルミナ分散液（コロイダルゾル）の場合、80℃で一晩乾燥をした後、乳鉢等を用いて粉砕を行った。また、シートの場合、打ち出し機で切り出した。これらの試料は、120℃で8時間1×10⁻²Torrで真空脱気を行った後、窒素吸脱着装置（オミクロンテクノロジー社製、オムニソーブ）を用いて測定を行った。オムニソーブで測定される細孔径は半径である。

②アルミナ水和物を含む層の観察

（1）支持体に垂直な方向での断面の観察

PETフィルムにインク受容層を形成した記録媒体を超ミクロトーム（ソーバル社製）を用いて100nm程度に薄片化した後、導電処理を施したコロジオン膜を貼ったCuメッシュ上にすくい取り、余分の水分を除去して測定用資料を作成した。これらの試料を透過型電子顕微鏡を用いて加速電圧200kVで観察した（日立製作所社製、H-800）。

（2）表面の観察

PETフィルムにインク受容層を形成した記録媒体に導電処理として、Ptを10Å程度コーティングした。

（日立製作所、イオンビームスパッターVA10S）これを走査型電子顕微鏡（日立製作所、FE-SEM；S-5000H）をもちいて加速電圧3kVで観察した。

③インク吸収性

ブリストウ・テスター（東洋精機製作所社製）により評価した。

④印字特性

1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、Bk（ブラック）の4色分備えたインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクにより、インクジェット記録を行って、画像濃度、しみ、ピーディングについて評価した。

⑤画像濃度

下記インク組成1のインクについて、Y、M、C、Bkインクでベタ印字した画像のそれぞれの画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。

20 【0038】（インク組成1）

| | |
|-------------|-----|
| 染料 | 5部 |
| エチレングリコール | 10部 |
| ポリエチレングリコール | 10部 |
| 水 | 75部 |

（インク組成2）

| | |
|-------------|-----|
| 染料 | 5部 |
| エチレングリコール | 15部 |
| ポリエチレングリコール | 10部 |
| 水 | 70部 |

30 （染料）

| |
|---------------------|
| Y：C. I. ダイレクトイエロー86 |
| M：C. I. アシッドレッド35 |
| C：C. I. ダイレクトブルー199 |
| Bk：C. I. フードブラック2 |

【0039】実施例1

米国特許明細書第4242271号、4202870号に記載された方法でアルミニウムオクタキシドを合成し、その後加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーにアルミナ水和物の固形分が5重量%になるまで水を加えた。次にこれを80℃に昇温して10時間熱成反応を行った後、このコロイダルゾルをスプレー乾燥してアルミナ水和物No. 1を得た。このアルミナ水和物No. 1を純水に混合、分散し、塩酸によりpH4に調整してしばらく攪拌した。その後限外圧過法（旭化成（株）製、ACV-3050モジュールを使用）により小さい成分を除去してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理した。解膠処理後のコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物No. 2をX線回折により測定したところ、擬ペーナイトであった。また、窒素吸着法

による細孔径分布を測定したところ、表1のように、50Å以下の細孔容量が全細孔容量の6.0%以下であった。

【0040】ポリビニルアルコールPVA117（商品名、クラレ社製）を純水に溶解して10重量%の溶液を得た。アルミナ水和物No.2のコロイダルゾルを濃縮して17重量%の溶液を得た。これらアルミナ水和物No.2のコロイダルゾル溶液と、ポリビニルアルコール溶液とを、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が重量混合比で10:1になるように混合攪拌して、塗工用の分散液を得た。

【0041】この塗工用分散液を、支持体としての厚み100μmのPETフィルム（東レ社製、商品名：ルミラー）の上にダイコートして乾燥厚約40g/m²のインク受容層を持つ記録媒体を得た。

【0042】図1は、支持体に垂直な方向でインク受容層の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率：20000倍）であり、受容層の表面に小さい成分が分布しているのを確認することはできなかった。また、図2及び図3は、インク受容層の表面の走査型電子顕微鏡写真（図2の倍率：20000倍、図3の倍率：10000倍）であり、表面層にインクの進入を妨げるような層は確認されず全体に均一な細孔がみられた。インク受容層に前述のインクジェットプリンターで記録を行い、画像濃度を測定した。その結果を表2に示す。また、インク受容層の細孔径分布を測定し、結果を表3に示した。

【0043】実施例2

塩化アルミニウムを純水中に4.5重量%の濃度で混合し、攪拌した。その後、アルミン酸ナトリウムを添加していきpHを4に調整した。この溶液を90℃まで昇温し、水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した後、35時間熟成反応を行った。その後、このコロイダルゾルをスプレードライしてアルミナ水和物No.3を得た。このアルミナ水和物No.3に純水に混合、分散し、塩酸によりpH4に調整してしばらく攪拌した。その後、実施例1と同様の限外濾過法により小さい成分を除去してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理した。解膠処理後のコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物No.4をX線回折により測定したところ、擬ベーマイトであった。また、窒素吸着法による細孔径分布を測定したところ、表1のように、50Å以下の細孔容量が全細孔容量の6.0%以下であった。

【0044】このアルミナ水和物No.4を用いて実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、記録媒体のインク受容層の表面および断面の観察を透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡で行ったところ、インクの吸収を妨げるような層を確認することはできず、全体に均一な細孔がみられた。このインク受容層について、実施例1と同様に画像濃度及び細孔径分布を測定した。その結果を表2

及び表3に示す。

【0045】実施例3

実施例1と同様にしてアルミナ水和物No.1を得た。このアルミナ水和物No.1を純水に混合、分散し、塩酸によりpH4に調整してしばらく攪拌した。その後再度90℃に昇温し、アルミン酸ソーダでpHを10に調整後、8時間攪拌を行った。その後、室温まで冷却し、塩酸にてpHを8に調整してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理した。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物No.5をX線回折により測定したところ、擬ベーマイトであった。また、窒素吸着法による細孔径分布を測定したところ、表1のように、50Å以下の細孔容量が全細孔容量の6.0%以下であった。その後、実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に画像濃度及びインク受容層の細孔径分布を測定した。その結果を表2及び表3に示す。

【0046】実施例4

実施例2と同様にしてアルミナ水和物No.3を得た。このアルミナ水和物No.3を純水に混合、分散し、塩酸によりpH4に調整してしばらく攪拌した。その後再度90℃に昇温し、アルミン酸ソーダでpHを10に調整後、4時間攪拌を行った。その後、室温まで冷却し、塩酸にてpHを8に調整してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを脱塩処理した後、酢酸を添加して解膠処理した。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物No.6をX線回折により測定したところ、擬ベーマイトであった。また、窒素吸着法による細孔径分布を測定したところ、表1のように、50Å以下の細孔容量が全細孔容量の6.0%以下であった。その後、実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に画像濃度及びインク受容層の細孔径分布を測定した。その結果を表2及び表3に示す。

【0047】実施例5

実施例1において、アルミナ水和物No.1を作成する際の熟成反応時間を15時間とした以外は、実施例1と同様にして原料となるアルミナ水和物を得た。このアルミナ水和物に対して、実施例1と同じように後処理を行い、窒素吸着法により細孔径分布を測定した。結果を表1に示した。

【0048】このアルミナ水和物を用いて、実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に画像濃度及びインク受容層の細孔径分布を測定した。その結果を表2及び表3に示す。

【0049】実施例6

実施例2において、アルミナ水和物No.3を作成する際の熟成反応時間を45時間とした以外は、実施例2と同様にして原料となるアルミナ水和物を得た。このアルミナ水和物に対して、実施例3と同じように後処理を行い、窒素吸着法により細孔径分布を測定した。結果を表

1に示した。

【0050】このアルミナ水和物を用いて、実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に画像濃度及びインク受容層の細孔径分布を測定した。その結果を表2及び表3に示す。

【0051】比較例1

実施例1で合成したアルミナ水和物No. 1に限外ろ過法による処理を行わないで、純水を加えて混合分散した後、脱塩、解膠処理を行った。これを乾燥してアルミナ水和物No. 7を得た。このX線回折を測定したところ、アルミナ水和物No. 7は、擬ペーナイトであった。また窒素吸着法による細孔径分布の測定を行ったところ、50Å以下の細孔容量が、全細孔容量の6.0%を超えていた(表1)。このアルミナ水和物No. 7を用いて実施例1と同様な方法でインク受容層を形成し、記録媒体を得た。そのインク受容層の断面写真を透過型電子顕微鏡により観察したところ図4に示すようにインク受容層の表面に小さい成分と思われる層が形成されていることが確認された。また、走査型電子顕微鏡による観察では、図5及び図6に示すように表面にインクの進入を妨げる層が形成されており全体に不均一に分布しているのが確認された。このインク受容層について、実施例1と同様に画像濃度を測定した。その結果を表2に示した。

【0052】比較例2

塩化アルミニウムを純水中に4.5重量%の濃度で混合し、攪拌した。その後、アルミン酸ナトリウムを添加していきpHを4に調整した。この溶液を90℃まで昇温し、水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した後、35時間熱成反応を行った。その後、このコロイダルゾルをスプレイ乾燥してアルミナ水和物を得た。このアルミナ水和物に限外ろ過法による処理を行わないで、純水を加えて混合分散した後、脱塩、解膠処理を行った。こ*

表1

| | 細孔容量 (cc/g) | 細孔径50Å以下の 細孔容量 (cc/g) | 最大細孔径 (Å) |
|------|----------------|--------------------------|-----------|
| 実施例1 | 0.80 | 0.0320 | 100 |
| 2 | 0.81 | 0.0326 | 93 |
| 3 | 0.85 | 0.0214 | 102 |
| 4 | 0.81 | 0.0475 | 98 |
| 5 | 0.81 | 0.0299 | 99 |
| 6 | 0.72 | 0.0335 | 94 |
| 比較例1 | 0.76 | 0.1012 | 107 |
| 2 | 0.81 | 0.1065 | 101 |
| 3 | 0.75 | 0.0962 | 112 |
| 4 | 0.70 | 0.0972 | 103 |

【0057】

※ ※【表2】

*れを乾燥してアルミナ水和物No. 8を得た。このX線回折を測定したところ、アルミナ水和物No. 8は、擬ペーナイトであった。また窒素吸着法による細孔径分布の測定を行ったところ、50Å以下の細孔容量が、全細孔容量の6.0%を超えていた(表1)。

【0053】このアルミナ水和物No. 8を用いて実施例1と同様な方法でインク受容層を形成し、記録媒体を得た。そのインク受容層の断面写真を透過型電子顕微鏡により観察したところインク受容層の表面に小さい成分と思われる層が形成されていることが確認された。また、走査型電子顕微鏡による観察では、表面にインクの進入を妨げる層が形成されており全体に不均一に分布しているのが確認された。このインク受容層について、実施例1と同様に画像濃度を測定した。その結果を表2に示した。

【0054】比較例3

実施例5で得た後処理前のアルミナ水和物に、純水を加えて混合分散した後、脱塩、解膠処理を行った。こうして得たアルミナ水和物について、窒素吸着法により細孔径分布を測定した。結果を表1に示した。このアルミナ水和物を用いて、実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に画像濃度を測定した。その結果を表2に示す。

【0055】比較例4

実施例6で得た後処理前のアルミナ水和物に、純水を加えて混合分散した後、脱塩、解膠処理を行った。こうして得たアルミナ水和物について、窒素吸着法により細孔径分布を測定した。結果を表1に示した。このアルミナ水和物を用いて、実施例1と同様な方法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に画像濃度を測定した。その結果を表2に示す。

【0056】

【表1】

表2

| | OD | | | |
|------|------|------|------|------|
| | Bk | Y | C | M |
| 実施例1 | 1.78 | 1.78 | 2.07 | 2.00 |
| 2 | 1.82 | 1.72 | 1.96 | 1.92 |
| 3 | 1.80 | 1.78 | 2.05 | 2.01 |
| 4 | 1.78 | 1.76 | 1.96 | 1.98 |
| 5 | 1.93 | 1.80 | 2.09 | 1.88 |
| 6 | 1.94 | 1.81 | 2.05 | 1.89 |
| 比較例1 | 1.72 | 1.68 | 1.90 | 1.88 |
| 2 | 1.70 | 1.60 | 1.72 | 1.75 |
| 3 | 1.85 | 1.71 | 1.92 | 1.80 |
| 4 | 1.82 | 1.70 | 1.93 | 1.78 |

【0058】

* * 【表3】

表3

| | 細孔容量 (cc/g) | 細孔径50Å以下の 細孔容量 (cc/g) | 極大細孔径 (Å) |
|------|----------------|--------------------------|--------------|
| 実施例1 | 0.30 | 0.0219 | 97 |
| 2 | 0.33 | 0.0191 | 91 |
| 3 | 0.38 | 0.0206 | 98 |
| 4 | 0.31 | 0.0183 | 94 |
| 5 | 0.35 | 0.0172 | 90 |
| 6 | 0.31 | 0.0229 | 91 |

実施例1～6と比較例1～4について上記に示したプリストウ・テスターにより測定した結果を図7に示す。これからも明らかなようにインク受容層として50Å以下の細孔容量が全細孔容量の6.0%以下の方がインクの吸収速度が速いことがわかる。

【0059】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、インク吸収速度が速く、印字ドット形状が再現性よくきれいに形成できる新規な記録媒体を提供することができる。また、本発明の画像形成方法によれば、画像濃度及び光沢度が高い、銀塩写真並みの高画質の印字物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の記録媒体の支持体に垂直な方向での断面の図面代用の透過型電子顕微鏡写真である。

※【図2】本発明の記録媒体のインク受容層の表面の図面代用の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】本発明の記録媒体のインク受容層の表面の図面代用の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例1の記録媒体における支持体に垂直な方向での断面の図面代用の透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】比較例1の記録媒体におけるインク受容層の表面の図面代用の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】比較例1の記録媒体におけるインク受容層の表面の図面代用の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】各記録媒体のプリストウ・テスターを用いて測定したインク吸収速度を示す図である。

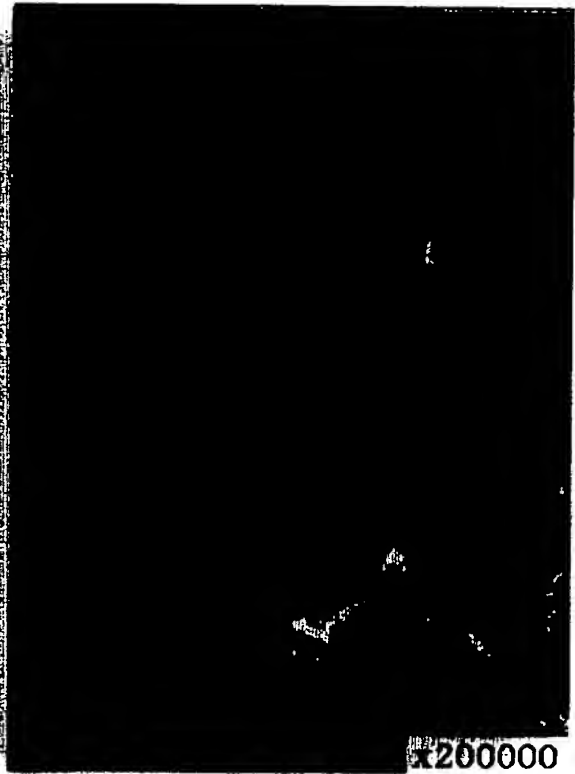
【図8】アルミナ水和物の後処理前後での細孔分布を示す図である。

※

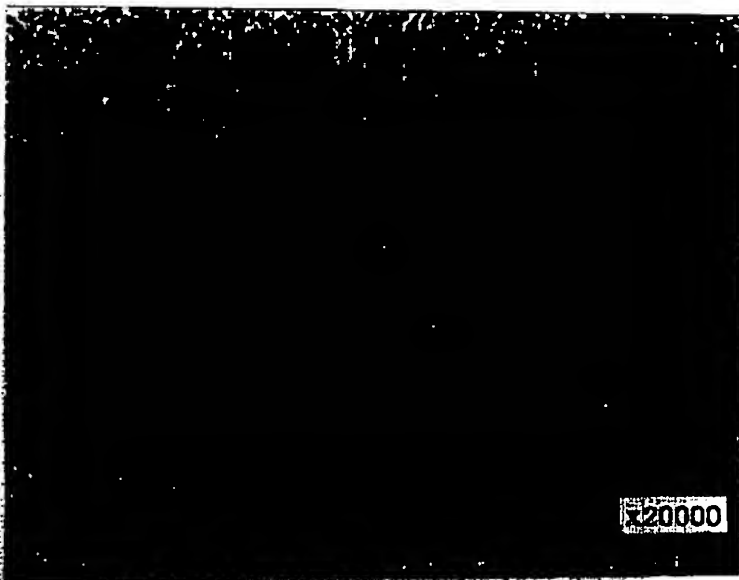
【図1】



【図4】



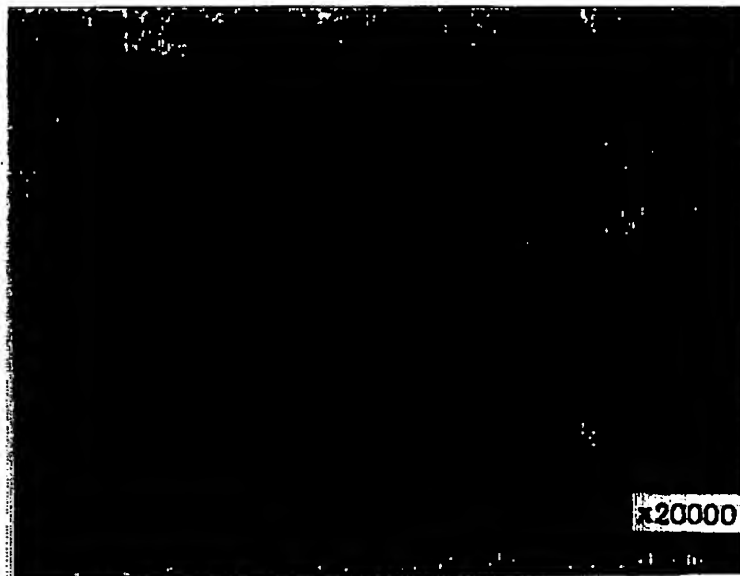
【図2】



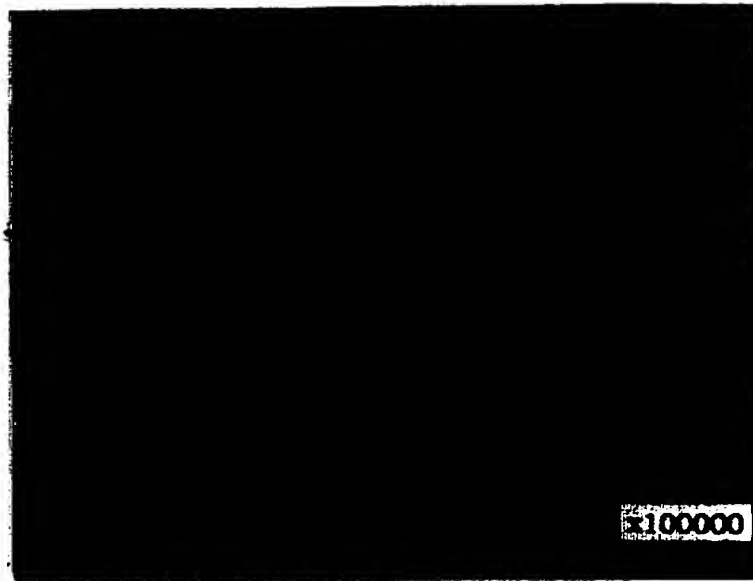
【図3】



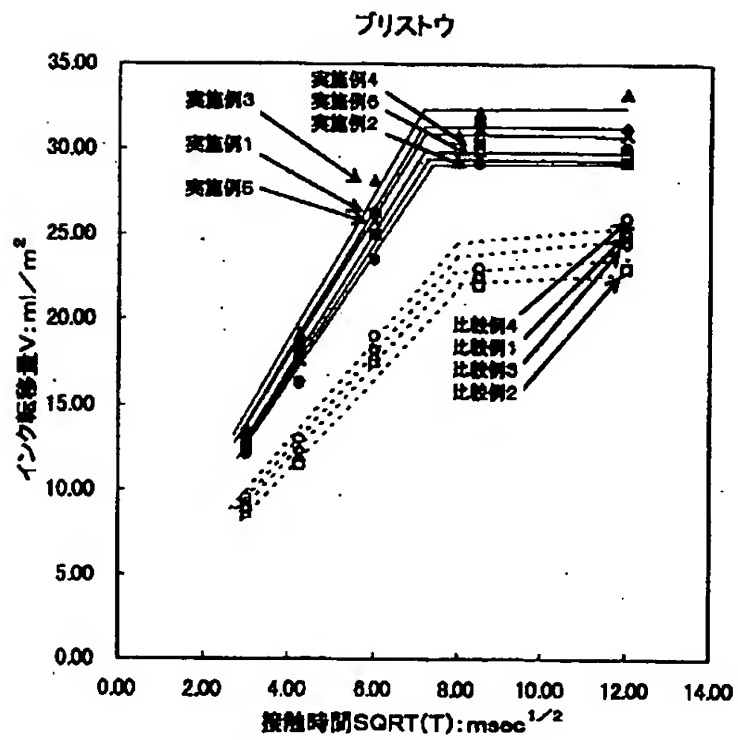
【図5】



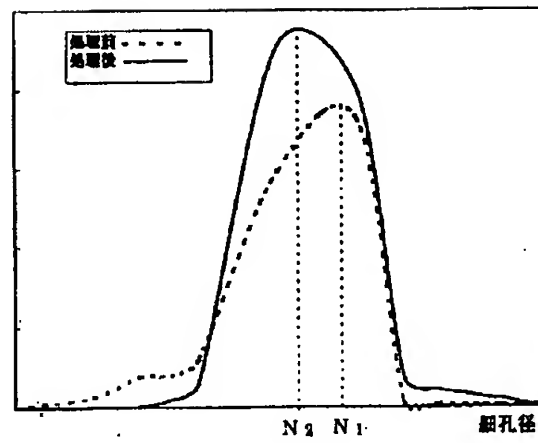
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 齋田 勝俊
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)